



**Universidade Federal de Santa Catarina  
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas  
Departamento de Química  
Curso de Graduação em Química Bacharelado**

**Determinação simultânea de Cd, Fe e Ni em lodo de  
esgoto em suspensão por espectrometria de  
absorção atômica de alta resolução com fonte  
contínua com atomização em forno de grafite**

**Fabíola Vignola**

**FLORIANÓPOLIS / SC**

FABIOLA VIGNOLA

**Determinação simultânea de Cd, Fe e Ni em lodo de esgoto em suspensão por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com atomização em forno de grafite**

Monografia apresentada ao curso de graduação em Química (área de concentração: Química Analítica), da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

**Coordenador de Estágio: Prof<sup>a</sup>. Dra. Inês M. C. Brighente**

**Orientador: Prof. Dr. Adilson José Curtius**

**Co-Orientador: Daniel Lázaro Gallindo Borges**

FLORIANÓPOLIS / SC

Junho / 2008

## DEDICATÓRIA

*Aos amores da minha vida e companheiros de todas as horas, minha mãe Nilza, minha irmã Franciane e meu namorado Jonathan que sempre me apoiaram nas minhas escolhas e decisões, sem os quais a vida não teria sentido e eu não teria chego até aqui...*

## AGRADECIMENTOS

A Deus que me acompanhou em todos os momentos difíceis, e me deu força para não desistir;

Minha mãe pela dedicação e compreensão;

Minha irmã pela amizade e carinho;

Meu namorado Jonathan, pela compreensão, paciência, carinho e amor;

Meu cunhado Alex pela força e carinho;

Meu pai pela força e apoio para eu entrar na faculdade;

Minha madrinha Sônia, e meus primos Tainan e Tainara que de alguma forma contribuíram para este dia;

Minha amiga e companheira Evanir, e meu afilhado Duda;

Prof. Adilson, meu orientador, pela oportunidade de desenvolver este trabalho;

Prof.<sup>a</sup> Vera, pela confiança e oportunidade;

Prof.<sup>a</sup> Tereza, pela força, carinho, amizade e confiança durante todo curso;

Prof. Nilo, pela força e apoio;

Daniel, “meu pai científico” pela compreensão, paciência, amizade e pelos valiosos ensinamentos;

Aos grandes amigos Tatiane Maranhão e Rennan, pela amizade, carinho e valiosos ensinamentos;

Fábio, por ter paciência pelas inúmeras perguntas feitas e por sua amizade;

Aos amigos do Laboratório: Ingrid, Daiane, Daiane Paula, Tatiana, Jessee, Alessandra, Eduardo, Luciano, Jairo e Jaime, pela amizade e carinho;

As grandes amigas que fiz durante o curso, Michele, Flávia, Isabel, Gláucia, Mirella Lucas e Mirela Ghisi que sempre me apoiaram e pelas alegrias divididas;

A todos os amigos do curso que eu fiz durante a faculdade;

Meu amigo e irmão do coração Luizinho pelo carinho e amizade;

Minha grande amiga Josiane pelo apoio, carinho e amizade;

Ao CNPq por ter concedido a bolsa e pelo incentivo à pesquisa.

## SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>iv</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>v</b>
<b>ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>vii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. O lodo de esgoto e a problemática ambiental .....	1
1.2. Elementos traço e sua problemática.....	2
1.3. A análise de amostras em suspensão .....	3
1.4. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua	5
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>9</b>
2.1. Objetivo Geral.....	9
2.2. Objetivos específicos .....	9
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>10</b>
3.1. Instrumentação .....	10
3.2. Reagentes e Materiais .....	11
3.3. Procedimento.....	12
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>13</b>
4.1. Efeito do meio de preparo das suspensões.....	13
4.2. Temperaturas de atomização .....	15
4.3. Correção para eventos contínuos .....	20
4.4. Resultados Analíticos .....	22
4.5. Parâmetros de Mérito .....	23
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>25</b>
<b>6. PERSPECTIVAS.....</b>	<b>25</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>26</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS).....	<b>6</b>
<b>Figura 2.</b> Representação esquemática do preparo das amostras de lodo de esgoto em suspensão para determinação de Cd, Fe e Ni .....	<b>12</b>
<b>Figura 3.</b> Espectro tridimensional na região espectral em $228,802 \pm 0,1$ nm para suspensão de lodo de esgoto doméstico (BCR144R) em $\text{H}_2\text{O}$ .....	<b>13</b>
<b>Figura 4.</b> Espectro tridimensional na região espectral em $228,802 \pm 0,1$ nm para suspensão de lodo de esgoto doméstico (BCR144R) em $\text{HNO}_3$ $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ .....	<b>14</b>
<b>Figura 5.</b> Espectro tridimensional na região espectral em $228,802 \pm 0,1$ nm para suspensão de lodo de esgoto doméstico (BCR144R) em $\text{HNO}_3$ $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ e HF $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .....	<b>15</b>
<b>Figura 6.</b> Curvas de atomização em HR-CS AAS obtidas simultaneamente e em uma única etapa utilizando $5 \mu\text{g}$ de $\text{Pd}^1$ como modificador químico, para Fe, Cd e Ni em solução aquosa (a) e amostras de lodo de esgoto BCR 144R (b) e BCR 146R (c) em suspensão com $\text{HNO}_3$ $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ e HF $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .....	<b>16</b>
<b>Figura 7.</b> Curvas de atomização em HR-CS AAS para Cd, Fe e Ni em solução aquosa (a) e amostras de lodo de esgoto BCR 144R (b) e BCR 146R (c) em suspensão com $\text{HNO}_3$ $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ e HF $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .....	<b>18</b>
<b>Figura 8.</b> Sobreposição de sinais transientes no pixel central ( $228,802 \text{ nm}$ ) em diferentes temperaturas de atomização para Cd em solução aquosa.....	<b>19</b>
<b>Figura 9.</b> Sobreposição de sinais transientes para os analitos Cd, Fe e Ni em solução aquosa (a) e amostra BCR144R (b).....	<b>20</b>
<b>Figura 10.</b> Sinais transientes para amostra BCR144R com (linha preta) e sem (linha vermelha) correção para eventos contínuos, (a) para Cd, (b) Fe e (c) Ni....	<b>21</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

**Tabela 1.** Programa de temperaturas otimizado para a determinação simultânea de Cd, Fe e Ni em lodo de esgoto com amostragem em suspensão..... **11**

**Tabela 2.** Resultados obtidos para determinação de Cd, Fe e Ni em amostras de lodo de esgoto doméstico e industrial por HR-CS AAS em forno de grafite com calibração versus padrões aquosos ..... **22**

**Tabela 3.** Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Cd, Fe e Ni em amostras de lodo de esgoto doméstico e industrial por HR-CS AAS com amostragem em suspensão e calibração com padrões aquosos..... **24**

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

**HR-CS AAS:** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry)

**F AAS:** Espectrometria de absorção atômica em chama (flame atomic absorption spectrometry)

**ET AAS:** Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (electrothermal atomic absorption spectrometry)

**LS AAS:** Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (line source atomic absorption spectrometry)

**CCD:** Dispositivo de carga acoplada (charge coupled device)

**LOD:** Limite de detecção (limit of detection)

**DEMON:** Monocromador duplo echelle (double-echelle monochromator)

**AAS:** Espectrometria de absorção atômica (atomic absorption spectrometry)

**S/N:** Razão sinal/ruído (signal-to-noise ratio)

**HR-CS GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com atomização em forno de grafite (high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry)

**THGA:** Tubo de grafite aquecido transversalmente (transversely heated graphite atomizer)

**RSD:** Desvio padrão relativo (relative standard deviation)

**R:** coeficiente de correlação linear



## RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método para determinação simultânea de Cd, Fe e Ni no ambiente espectral vizinho à linha de ressonância de Cd em 228,802 nm, utilizando também as linhas secundárias de Fe (228,725 nm) e Ni (228,998 nm) para análise por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite (HR-CS GF AAS), o que não seria possível em AAS com fonte de linha. Foram analisadas amostras certificadas de referência de lodo de esgoto doméstico e industrial, que foram moídas a diâmetro de partícula  $\leq 50 \mu\text{m}$  e pesadas em alíquotas de 5 a 15 mg para o preparo das suspensões, seguindo-se a adição de HF e HNO<sub>3</sub> nas concentrações de 0,2 mol L<sup>-1</sup> e 0,7 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente, em um volume final de 10 mL. A determinação simultânea foi realizada utilizando um programa de temperatura curto de apenas 30 s, sem etapa de pirólise e com atomização em dois estágios, em função da diferença de volatilidade entre Cd, Fe e Ni. A calibração foi efetuada utilizando padrões aquosos, visto que o comportamento dos analitos em solução aquosa e nas amostras mostrou-se semelhante. As temperaturas de atomização otimizadas foram de 1300 °C para Cd e 2300 °C para Fe e Ni. Foi obtida boa concordância com os valores certificados de lodo de esgoto doméstico e industrial para Cd e Ni e informados para Fe, em nível estatístico de 95%. A precisão foi expressa a partir do desvio padrão relativo (RSD) para os três elementos, sendo que os valores obtidos encontram-se na faixa de 1,4 – 13%. O método resultou em limites de detecção de 0,03; 90 e 3  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cd, Fe e Ni, respectivamente.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. O lodo de esgoto e a problemática ambiental

A maior parte da população brasileira encontra-se hoje em centros urbanos. Com o crescimento populacional e industrial, a quantidade de esgoto produzida cresce a cada dia e um dos maiores problemas ambientais está na sua disposição.<sup>1</sup>

O lodo de esgoto contém metais provenientes da própria natureza dos resíduos e das canalizações. Além disso, contém também metais oriundos dos despejos industriais lançados na rede de coleta de esgoto doméstico.<sup>2</sup> Alguns elementos em níveis traço podem ficar acumulados no solo em níveis tóxicos, estando dessa forma biodisponíveis para plantas em níveis fitotóxicos, com a possibilidade de transferência para a cadeia alimentar através das plantas e podendo ainda ocorrer a contaminação das águas, acarretando em um sério problema ambiental.<sup>3</sup>

Uma questão que nos dias atuais está em debate em muitos países é o fato de o lodo de esgoto poder ser utilizado como fertilizante na agricultura, substituindo os fertilizantes comerciais. Porém, com sua utilização, as preocupações com questões ambientais tornam-se motivo de discussões e pesquisas, pois podem ocorrer contaminações do solo, águas superficiais e subterrâneas através das substâncias orgânicas e inorgânicas contidas na composição do lodo. No entanto, uma das maiores preocupações referentes ao seu uso na agricultura diz respeito às concentrações de metais tóxicos encontrados no lodo de esgoto.<sup>4</sup>

O solo é um dos principais compartimentos do ecossistema, pois fornece nutrientes para os vegetais e, além disso, é de suma importância para a deterioração e transferência de biomassa. A capacidade de adsorção de íons metálicos no solo é elevada, o que leva a um grande interesse dos estudos das consequências deste processo, tanto para as questões agrícolas, tais como o uso de fertilizantes no solo, quanto para questões ambientais, como a recuperação de solos poluídos e deposição de resíduos.<sup>5</sup>

As concentrações de elementos traço encontradas no lodo de esgoto são geralmente maiores que as presentes em solos. Com isso, há uma crescente necessidade da avaliação dos riscos ambientais associados ao aumento da concentração desses elementos no ambiente em decorrência da aplicação desse resíduo.<sup>1</sup>

Segundo a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 375/2006, as concentrações máximas permitidas de metais tóxicos como cádmio e níquel em lodo de esgoto destinado ao uso agrícola são de 39 mg kg<sup>-1</sup> e 420 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.<sup>6</sup>

## 1.2. Elementos traço e sua problemática

O níquel é um dos metais mais comumente encontrado em solos. Estima-se que anualmente são adicionadas aos solos 106 a 544 mil toneladas de Ni, sendo que esta quantidade é proveniente tanto das atividades metalúrgicas e da combustão de combustíveis fósseis como da adição de lodo de esgoto e de compostos industriais.<sup>7</sup> Seu excesso no meio ambiente representa riscos à saúde humana, podendo causar reações como alergias cutâneas, fibrose pulmonar e doenças nos rins; porém, a maior preocupação reside no fato de o níquel ter atividade carcinogênica.<sup>8</sup>

Cádmio é um elemento de reconhecida toxicidade ambiental e biológica. Não se conhece nenhuma função fisiológica para o cádmio no organismo humano, sendo considerado altamente tóxico mesmo em baixas concentrações,<sup>9</sup> podendo ser um agente carcinogênico e vir a causar perturbações a vários órgãos como os pulmões, rins e fígado.<sup>10</sup> A principal fonte de contaminação do meio ambiente pelo cádmio se deve a este metal ser um subproduto da exploração do zinco e do chumbo.<sup>11</sup> As indústrias utilizam quantidades crescentes deste elemento, que tem aplicações na indústria elétrica e galvânica, devido a sua propriedade não corrosiva; nas indústrias de plástico e vidro, como pigmento; e na indústria de baterias de Ni-Cd, como material de cátodo, além de fazer parte de várias ligas metálicas.<sup>12</sup> Dessa forma, a deposição de elevadas concentrações de Cd em ambientes terrestres

e aquáticos vem crescendo continuamente, o que pode ocasionar sérios riscos para a saúde de seres humanos e animais.<sup>10</sup>

O ferro é considerado um elemento essencial tanto para seres humanos como para a flora em geral, sendo desejável sua presença até determinado limite de concentração. O excesso de ferro no solo pode acarretar problemas, como por exemplo, a diminuição significativa na adsorção de nutrientes essenciais para algumas plantas. Em solo úmido, o  $\text{Fe}^{3+}$  é espontaneamente reduzido para  $\text{Fe}^{2+}$ , sendo essa espécie química mais facilmente solúvel e absorvida pelas plantas, alcançando muitas vezes níveis tóxicos, devido a seu acúmulo.<sup>13</sup>

Na literatura encontram-se vários trabalhos relacionados à utilização de lodo de esgoto na agricultura e aos problemas associados aos níveis de concentrações de elementos traço presentes nele. Katanda e colaboradores<sup>14</sup> investigaram o uso de lodo de esgoto no solo e concluíram que em longo prazo a aplicação desse resíduo no solo apresenta sérios riscos para a cadeia alimentar. Kazi e colaboradores<sup>15</sup> estudaram a mobilidade e o transporte de metais pesados como Cu, Zn, As, Cd, Cr, Ni e Pb em solos tratados com lodo de esgoto de plantas de sorgo. Os autores utilizaram para as análises as técnicas de espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) e espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS).

### **1.3. A análise de amostras em suspensão**

O monitoramento da concentração de elementos tóxicos presentes no meio ambiente constitui um procedimento de alta importância para avaliar impacto ambiental e definir diretrizes para a recuperação de áreas afetadas, bem como para definir a utilização de materiais como o lodo de esgoto com fins agrícolas. Entretanto, a análise de amostras de matriz complexa, como o lodo de esgoto, requer procedimentos analíticos de preparo e análise que permitam a caracterização do material sem comprometimentos e eliminando potenciais interferências, além de técnicas instrumentais que permitam efetuar a análise em níveis traço. Assim, a amostragem em suspensão apresenta-se como um

procedimento extremamente atrativo, proporcionando diversas vantagens sobre outros procedimentos usuais de preparo de amostra.

A amostragem em suspensão foi proposta em 1974 por Brady e colaboradores,<sup>16</sup> e cada vez mais vem sendo utilizada mesmo para análises de rotina, pois combina as vantagens da análise de líquidos e da análise direta de sólidos, permitindo em muitos casos a calibração com uso de padrões aquosos.<sup>17-20</sup>

Frente aos tratamentos que são utilizados para a determinação de metais no preparo das amostras sólidas como, por exemplo, a digestão ácida, a análise de suspensões proporciona algumas vantagens.<sup>17,18</sup> Em geral, os métodos convencionais estão mais propensos à contaminação, e acarretam em aumento do tempo de análise devido ao preparo da amostra. A análise de suspensões constitui uma alternativa mais rápida de análise, com menor risco de contaminação ou perda de amostra.<sup>21</sup>

Algumas limitações são, entretanto, inerentes à amostragem em suspensão, sendo um dos fatores mais críticos o tamanho de partícula e a falta de homogeneidade das amostras ou da suspensão propriamente dita, podendo dessa forma afetar a precisão e exatidão das determinações.<sup>19</sup> Outro fator importante é a concentração das suspensões, sendo que não podem ser muito diluídas,<sup>18</sup> implicando, ainda, na introdução de quantidades consideráveis de matriz no atomizador, o que pode gerar interferências, comprometendo os resultados.<sup>17</sup>

Entre as técnicas de homogeneização como uso de agitadores magnéticos, misturadores por efeito vortex, borbulhamento de gás, entre outras, a agitação ultra-sônica tem se destacado como a mais eficiente, pois proporciona uma maior extração do analito de interesse para a fase líquida da suspensão.<sup>18</sup> Os erros associados ao tamanho de partícula podem ser reduzidos trabalhando-se com pequenos tamanhos de partículas, através da moagem da amostra original.<sup>18,19</sup>

A amostragem em suspensão, mesmo com alguns fatores críticos, vem adquirindo crescente importância como alternativa de preparo de amostra, sendo que se pode utilizá-la para diferentes tipos de amostra, tanto em matrizes ambientais, geológicas, biológicas e industriais a gêneros alimentícios.<sup>18,22</sup> Na literatura, relata-se a utilização da amostragem em

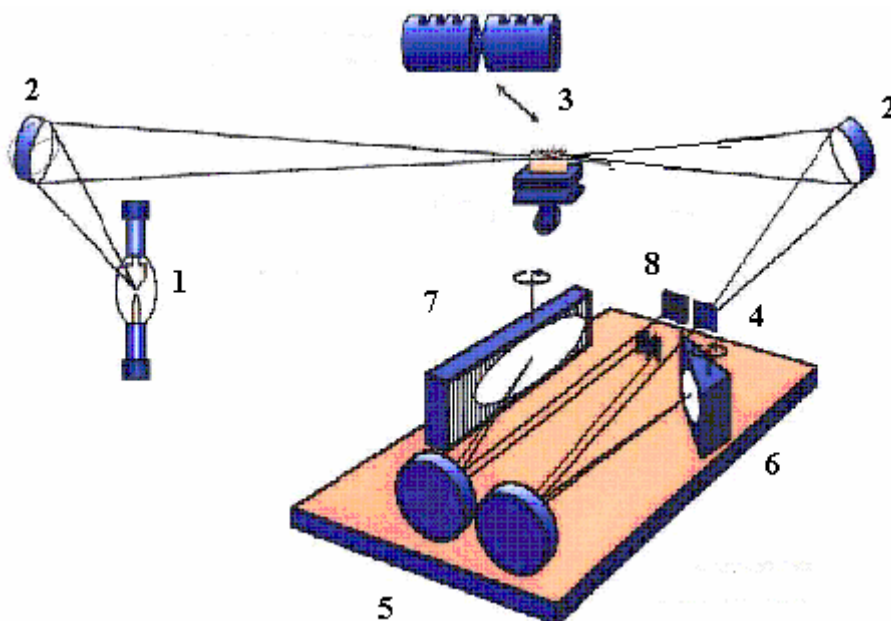
suspensão para a determinação de elementos traço como manganês em farinha de trigo,<sup>23</sup> chumbo e cádmio em lodo de esgoto,<sup>24</sup> e cádmio em amostras biológicas.<sup>25</sup> A determinação de Cd em sedimentos e lodo de esgoto doméstico foi descrita em outro trabalho<sup>21</sup>, utilizando ET AAS, em que os autores utilizaram a amostragem em suspensão, Ir como modificador permanente e a calibração com padrões aquosos para as determinações.

#### **1.4. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua**

A determinação simultânea de elementos utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS) não seria, em geral, possível, e uma de suas limitações mais freqüentemente mencionadas é o fato de ser uma técnica que determina apenas um elemento por vez, requerendo uma coleção de lâmpadas e maior tempo de análise. Outra limitação desta técnica tem sido o fato de a absorção ser medida apenas sobre intervalos espectrais consideravelmente estreitos, correspondentes à largura da linha atômica emitida pela fonte de radiação, o que restringe a informação disponível sobre o ambiente espectral.<sup>26</sup> Alguns instrumentos foram comercializados e permitiam a determinação simultânea de no máximo 6 elementos, porém requerendo o uso de uma lâmpada para cada elemento.<sup>27, 28</sup>

Em 1996, Heitmann e colaboradores<sup>29</sup> descreveram pela primeira vez a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) com um instrumento similar ao disponível atualmente, e este inovador instrumento vem sendo utilizado para contornar as dificuldades supracitadas inerentes a técnica de LS AAS, através do uso de um monocromador de alta resolução e de uma única fonte de radiação, permitindo resolver ou buscar alternativas aos problemas existentes.

A Figura 1 mostra uma representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.



**Figura 1.** Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS). (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3) atomizador (chama ou forno de grafite); (4) fenda de entrada; (5) espelhos parabolóides; (6) prisma; (7) rede echelle e (8) detector CCD.

O aparelho conta com uma lâmpada de arco curto de xenônio, a qual emite radiação numa faixa contínua entre 190 e 850 nm, operando em modo *hot-spot*, possuindo uma potência nominal de 300 W, que atinge a região UV e é constituída por dois eletrodos de tungstênio com uma distância de 1 mm entre eles. Com essas características, há uma melhora na razão sinal/ruído e no limite de detecção (LOD), pois a intensidade de emissão excede em 1 a 3 ordens de magnitude a de uma lâmpada de cátodo oco. Seu posicionamento é ativamente corrigido por um sistema controlado por computador que move um espelho elipsoidal, garantindo que o feixe de radiação esteja incidindo no centro do atomizador e, portanto, na entrada do monocromador.<sup>26</sup>

A radiação é dirigida a um monocromador de alta resolução denominado DEMON (double-echelle monochromator), que é constituído por um prisma e uma rede echelle. A radiação incidirá no prisma que tem a função de efetuar a pré-dispersão da radiação emitida e em seguida passará por uma fenda intermediária e uma rede echelle que irá fornecer a alta resolução.<sup>26, 29, 30</sup> Após o processo de dispersão da radiação, a mesma atinge o detector que é

constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) sensível na região UV, que permite visualizar e avaliar todo o ambiente espectral a cerca de 0,2 - 0,3 nm em ambos os lados da linha analítica, fornecendo, assim, uma série de informações indisponíveis em aparelhos convencionais. Com isso, além de avaliar o sinal analítico em função do tempo, pode-se observá-lo de duas outras diferentes maneiras, como a absorvância em função do comprimento de onda, e ainda obter espectros tridimensionais, que mostram a absorvância como função do tempo e do comprimento de onda, que certamente consiste no modo de visualização mais interessante do HR-CS AAS.

Uma das maiores características do HR-CS AAS é seu incomparável sistema de correção de fundo, capaz de corrigir automaticamente todos os eventos contínuos, permitindo ainda a separação temporal e/ou espectral entre fundo e sinal atômico. Para casos nos quais há sobreposição temporal e espectral do sinal do analito com o sinal do fundo, particularmente em casos que há fundo estruturado, o programa computacional possibilita armazenar espectros de referência para serem “subtraídos” do espectro de uma amostra com o uso de um algoritmo de mínimos quadrados, com isso eliminando o fundo estruturado.<sup>26, 31, 20</sup>

Várias vantagens do HR-CS AAS são citadas, dentre as quais se destacam:<sup>26, 30, 31, 32.</sup>

- Uso de uma única fonte de radiação para todos os elementos cuja determinação é possível por AAS;
- Determinação de elementos como flúor, cloro e enxofre por AAS, através da medida de absorção molecular;
- Melhora na razão S/N devido à alta intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de Xe, resultando em melhora na precisão e nos limites de detecção;
- Toda a região espectral na vizinhança da linha analítica torna-se visível, permitindo obter muito mais informações, por exemplo, a respeito do fundo, indisponíveis em aparelhos convencionais de AAS;
- Correção simultânea do fundo exatamente na linha analítica;



- O programa computacional permite o processamento total pós-leitura dos sinais, permitindo selecionar pixels de referência adequados e definir limites de integração;
- Possibilidade de armazenar espectros de referência de absorção de fundo causado por moléculas com estrutura fina, para subtração do espectro da amostra através de um algoritmo de mínimos quadrados;
- Correção automática para todos os eventos contínuos;
- Melhor desempenho analítico na determinação de elementos traço em amostras complexas.

Assim, a técnica de HR-CS GF AAS é especialmente útil na análise de amostras complexas, e suas diversas aplicações,<sup>33, 34, 35</sup> demonstram o imenso potencial da técnica em especial no que diz respeito ao sistema de correção de fundo.<sup>26</sup> Neste contexto foi desenvolvido um método analítico para determinação simultânea de Cd, Fe e Ni em lodo de esgoto industrial e doméstico utilizando a amostragem em suspensão e detecção por HR-CS GF AAS, sem uso de modificadores químicos e com calibração com padrões aquosos.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Desenvolver um método rápido e simples para a determinação simultânea de Cd, Fe e Ni em amostras de lodo de esgoto industrial e doméstico empregando a técnica de HR-CS GF AAS e amostragem em suspensão, sem uso de modificadores químicos e com calibração com padrões aquosos.

### **2.2. Objetivos específicos**

1. Otimizar o meio de preparo da amostragem em suspensão;
2. Desenvolver e otimizar um programa de temperatura adequado às determinações propostas;
3. Comparar o comportamento térmico dos analitos no padrão aquoso e nas suspensões de lodo de esgoto através dos sinais transientes nas temperaturas de atomização otimizadas;
4. Expressar os resultados com intervalo de confiança a um nível de 95%.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Instrumentação

Para o desenvolvimento do método foi utilizado um protótipo de HR-CS AAS, desenvolvido no ISAS, Berlim, baseado no modelo Vario 6 AAS (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), que utiliza uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão operando em modo *hot spot* cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 a 850 nm, numa potência de 300 W. O espectrômetro dispõe de um monocromador *double-echelle* (DEMON) de alta resolução e um detector que é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) com 512 pixels, atuando como 512 detectores independentes. O equipamento é controlado por um computador com processador Pentium III de 1000 MHz. O sistema registra até 5000 varreduras consecutivas com um tempo mínimo de integração de 10 ms por varredura. O programa computacional pode armazenar dados no computador, permitindo dessa forma que parâmetros como intervalo de integração e os pixels utilizados para medida e correção de fundo possam ser alterados após as medidas.

Argônio com pureza de 99,996 % (White Martins, São Paulo) foi utilizado como gás de purga e proteção. Foram utilizados para fazer todas as análises tubos de grafite aquecidos transversalmente (THGA) recobertos piroliticamente com plataforma integrada de grafite pirolítico. A homogeneização das amostras foi realizada utilizando um banho de ultra-som (Thornton T50, São Paulo). As amostras foram homogeneizadas com o auxílio de uma micropipeta antes de cada análise. Para a pesagem das amostras foi utilizada uma balança analítica AG 204 (Mettler Toledo, Greinfensee, Suíça) e tubos de polietileno de 15 mL (Sarstedt, Newton, NC, USA). A determinação simultânea de Cd, Fe e Ni no ambiente espectral na vizinhança da linha de ressonância de Cd em 228,802 nm foi efetuada utilizando, além da referida linha, linhas secundárias de Fe (228,725 nm) e Ni (228,998 nm). O programa de temperatura otimizado do forno é mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Programa de temperaturas otimizado para a determinação simultânea de Cd, Fe e Ni em lodo de esgoto com amostragem em suspensão.

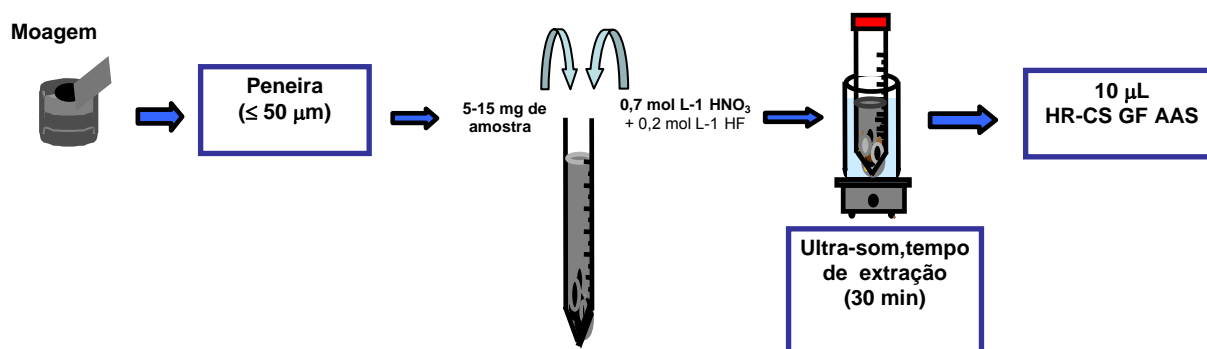
Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s <sup>-1</sup> )	Permanência (s)	Vazão de Gás (L min <sup>-1</sup> )
Secagem 1	90	50	3	2
Secagem 2	130	20	3	2
Atomização1	1300	2000	4	0
Atomização2	2300	1000	5	0
Limpeza	2550	1000	3	2

### 3.2. Reagentes e Materiais

Todos os reagentes utilizados possuíam no mínimo grau analítico. Ácido nítrico 65% (Carlo Erba, Milão, Itália) foi bi-distilado abaixo da temperatura de ebulição em destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha) e ácido fluorídrico (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi bi-distilado em um destilador de PTFE. Água deionizada foi produzida em um sistema Mili-Q (Milipore, Bedford, MA, EUA) com resistividade de 18 MΩ cm. As soluções estoque monoelementares contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de Cd e Ni foram preparadas pela dissolução do óxido de cádmio (CdO) e níquel metálico (Ni<sub>(s)</sub>) de alta pureza com ácidos apropriados, conforme as informações do fabricante (Spex, Eddison, NJ, USA). Solução estoque de Fe (1000 mg L<sup>-1</sup>) foi preparada por diluição de uma ampola Titrisol (Merck). As soluções de calibração foram preparadas por diluição em HNO<sub>3</sub> 0,07 mol L<sup>-1</sup>. Os seguintes materiais de referência foram utilizados: BCR 146R “lodo de esgoto industrial” e BCR 144R “lodo de esgoto doméstico”, fornecidos pela Community Bureau of Reference (BCR), Bruxelas, Bélgica.

### 3.3. Procedimento

As amostras utilizadas foram moídas em gral de ágata e passadas em uma malha de poliéster seletiva a partículas com diâmetro  $\leq 50 \mu\text{m}$ . Alíquotas contendo entre 5 -15 mg das amostras foram pesadas diretamente em frascos de polietileno de 15 mL e foram adicionados  $\text{HNO}_3$  até a concentração de  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$  e/ou  $\text{HF}$  até a concentração de  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e avolumado para 5 mL. Após banho de ultra-som por 30 minutos, o volume foi completado para 10 mL com água deionizada e as suspensões foram mantidas em repouso até a leitura. O procedimento está esquematicamente exposto na Figura 2.



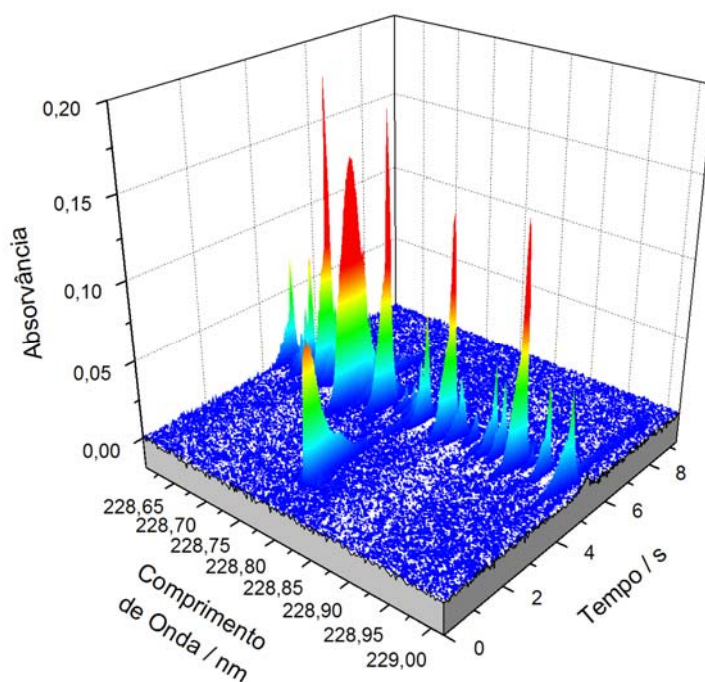
**Figura 2.** Representação esquemática do preparo das amostras de lodo de esgoto em suspensão para determinação de Cd, Fe e Ni por HR-CS GF AAS.

As suspensões foram homogeneizadas manualmente com uma micropipeta (aspirando e liberando a suspensão) antes de cada leitura. Um volume de  $10 \mu\text{L}$  foi injetado com auxílio de um amostrador automático no interior do tubo de grafite. O programa de temperatura exposto na Tabela 1 foi executado após cada injeção.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

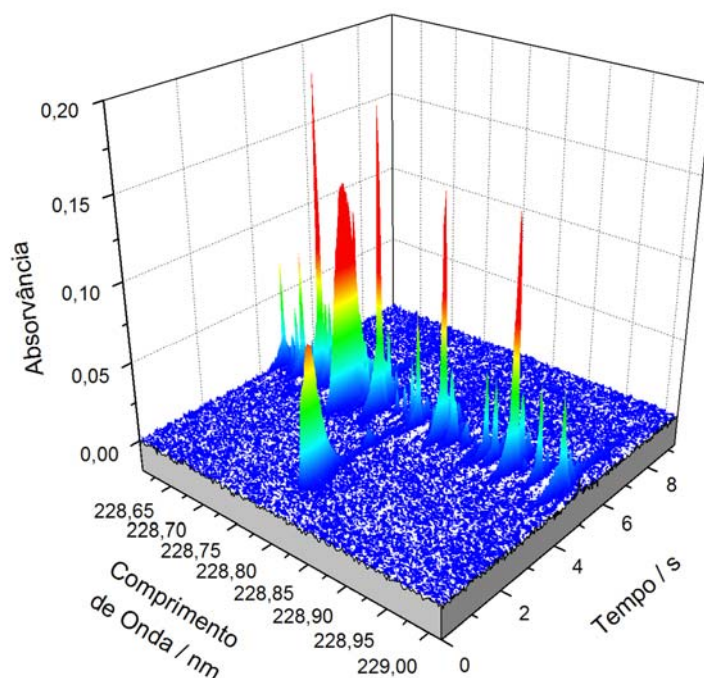
### 4.1. Efeito do meio de preparo das suspensões

Uma das dificuldades envolvidas na amostragem em suspensão consiste em investigar o melhor meio de preparo da mesma, que possui efeito direto na homogeneidade e na extração do analito para a fase líquida. Para avaliar esta propriedade iniciou-se com a otimização do meio de preparo das suspensões, analisando-as primeiramente em meio aquoso não acidificado, que apresentou elevado fundo estruturado como pode ser observado na Figura 3.



**Figura 3.** Espectro tridimensional na região espectral em  $228,802 \pm 0,1$  nm para suspensão de lodo de esgoto doméstico (BCR144R) em  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_{a1} = 1300$  °C e  $T_{a2} = 2300$  °C.

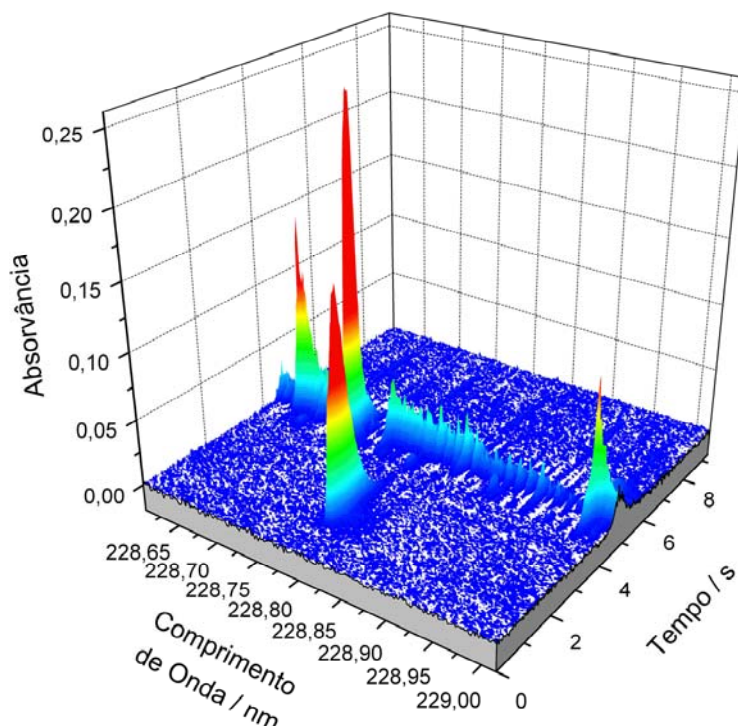
Na Figura 4 está representado o espectro para a suspensão em meio de  $\text{HNO}_3$   $0,7$  mol  $\text{L}^{-1}$ , sendo que não houve alteração perceptível do fundo estruturado.



**Figura 4.** Espectro tridimensional na região espectral em  $228,802 \pm 0,1$  nm para suspensão de lodo de esgoto doméstico (BCR144R) em  $\text{HNO}_3$   $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T_{a1} = 1300$  °C e  $T_{a2} = 2300$  °C.

Entretanto, com o preparo das suspensões em mistura de  $\text{HNO}_3$   $0,7 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{HF}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  obteve-se mudança significativa no perfil do fundo estruturado, o que indica que há formação de outro tipo de molécula, decorrente da adição de  $\text{HF}$ . O espectro está representado na Figura 5.

Como pode-se encontrar muita sílica em lodo de esgoto é provável que quando foram preparadas as suspensões em  $\text{HNO}_3$  a provável molécula  $\text{SiO}$  seja a causadora do fundo, e ao adicionar  $\text{HF}$  juntamente com  $\text{HNO}_3$  ocorre redução da concentração dessas moléculas na fase aquosa, devido à conversão de  $\text{SiO}_2$  em  $\text{SiF}_4$ , que é volatilizado na primeira etapa de atomização. Esta molécula será investigada futuramente.



**Figura 5.** Espectro tridimensional na região espectral em  $228,802 \pm 0,1$  nm para suspensão de lodo de esgoto doméstico (BCR144R) em  $\text{HNO}_3$   $0,7 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{HF}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T_{a1} = 1300$  °C e  $T_{a2} = 2300$  °C.

## 4.2. Temperaturas de atomização

O desenvolvimento do método teve continuação com a otimização do programa de temperatura. Os métodos propostos encontrados na literatura para determinações de metais em vários tipos de amostras por AAS propõem o uso de um programa de temperatura composto de três etapas principais: secagem, pirólise e atomização. Entretanto, o método proposto procedeu-se sem a etapa de pirólise. Nesta etapa, ocorre a eliminação da matriz, para que durante a etapa de atomização sejam produzidos somente átomos do analito de interesse. Porém, sem a etapa de pirólise toda a matriz pode ser volatilizada durante a atomização, possibilitando interferências relacionadas com os concomitantes da matriz.

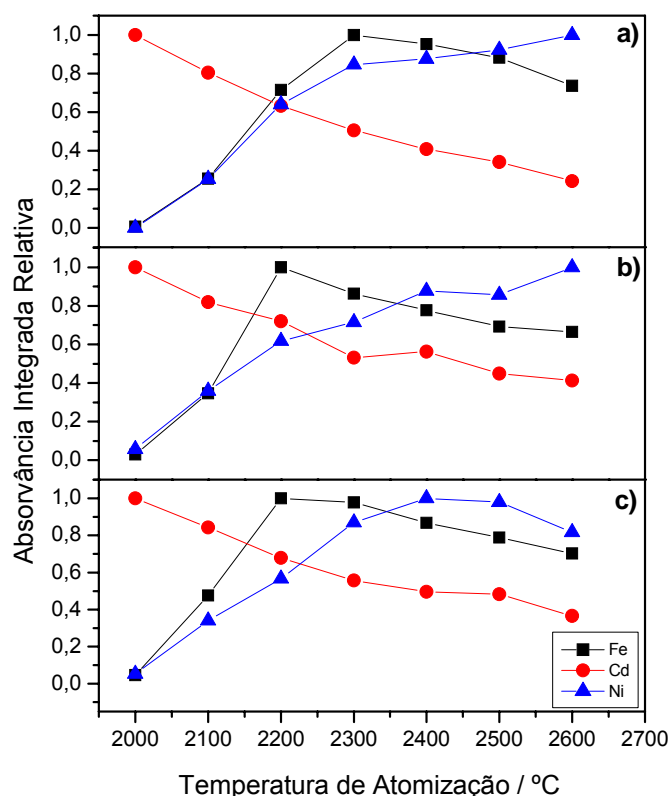
Contudo, devido ao incomparável sistema de correção para eventos contínuos, pode-se eliminar a etapa de pirólise, aumentando a frequência analítica, devido à diminuição do tempo e das etapas do programa de



temperatura (um tempo total de apenas 30 segundos). Os programas de temperatura, normalmente usados em GF AAS, envolvem mais etapas e são mais longos, requerendo em geral mais de 2 min por ciclo.

Sendo assim, para a otimização do programa de temperatura a ser aplicado na determinação de Cd, Fe e Ni nas amostras de lodo de esgoto, foram estabelecidas curvas de atomização para padrões aquosos em meio de  $\text{HNO}_3$   $0,07 \text{ mol L}^{-1}$  e para as suspensões preparadas como descrito anteriormente.

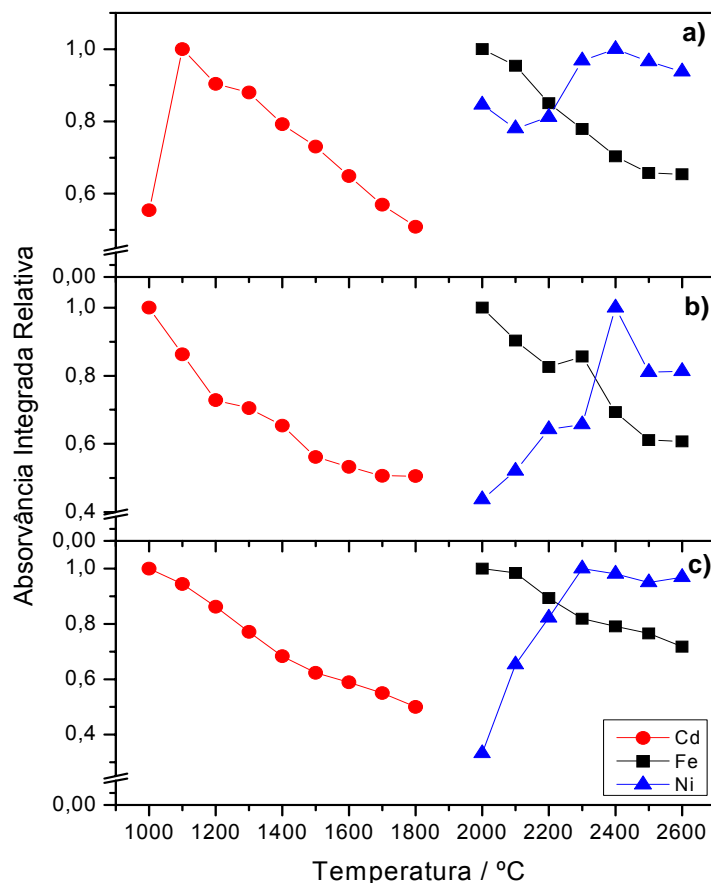
Primeiramente, foi feito um estudo utilizando uma única etapa de atomização para os três analitos de interesse, conforme mostrado na Figura 6, tanto para solução aquosa quanto para as amostras BCR 144R e BCR 146R, adicionando-se  $5 \mu\text{g}$  de Pd (na forma de solução) a cada leitura como modificador químico, na tentativa de estabilizar termicamente o Cd, que é o mais volátil, entre os elementos estudados.



**Figura 6.** Curvas de atomização em HR-CS AAS obtidas simultaneamente e em uma única etapa utilizando  $5 \mu\text{g}$  de Pd como modificador químico, para o Fe (—■—), Cd (—●—) e Ni (—▲—) em solução aquosa (a) e amostras de lodo de esgoto BCR 144R (b) e BCR 146R (c) em suspensão com  $\text{HNO}_3$   $0,7 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{HF}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

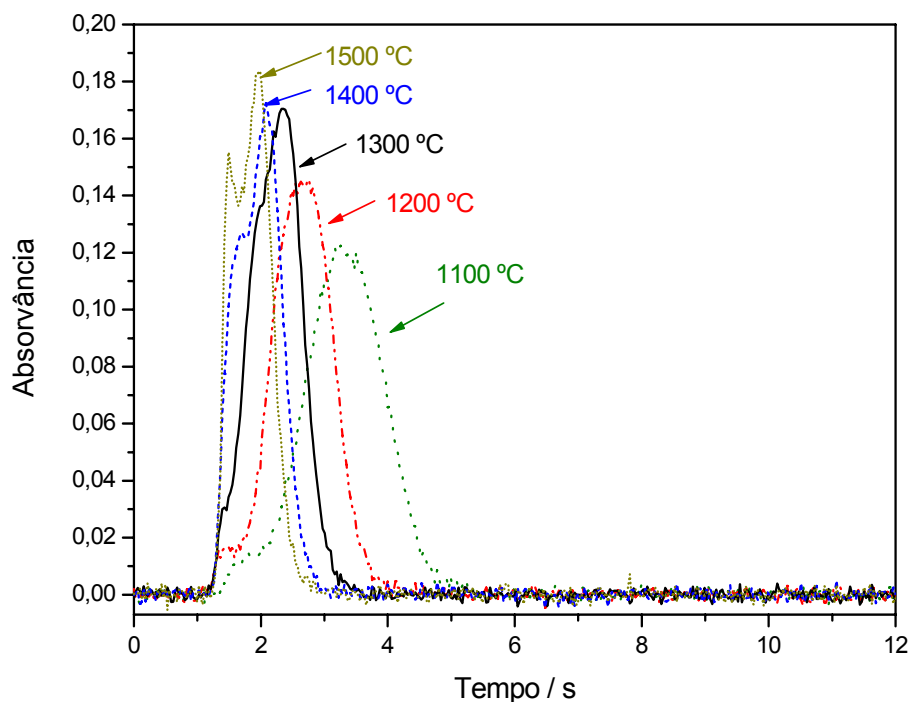
Pela análise da Figura 6, ocorre uma situação diferenciada para o Cd. O estudo iniciou-se na temperatura de atomização de 2000 °C e como verificado posteriormente, nesta temperatura já se tem uma perda de Cd de cerca de 50% em relação ao sinal obtido a uma temperatura de atomização de 1300 °C. Assim, pode-se observar que, em 2300 °C, uma possível temperatura compromisso para os três analitos, já se tem para o Cd uma perda de aproximadamente 80%. As elevadas perdas para Cd com o aumento da temperatura de atomização são devidas à migração dos átomos de Cd para fora do volume analítico por difusão, que aumenta com a temperatura.

Na tentativa de obter um melhor perfil do sinal analítico e utilizar a condição para sensibilidade máxima para os três analitos, foi efetuado o estudo da temperatura de atomização em dois estágios e sem uso de modificador químico. De acordo com as curvas mostradas na Figura 7, a temperatura de atomização selecionada para o Fe e Ni foi de 2300 °C para padrão aquoso e amostras. Como se pode observar, com essa temperatura tem-se apenas cerca de 80% da sensibilidade máxima para Fe, porém a temperatura de 2300 °C foi selecionada como compromisso para a determinação de Ni e Fe. Com temperaturas de atomização maiores há sobreposição espectral do sinal para Ni com o fundo estruturado, que é proveniente de espectros de excitação eletrônica de moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina, além disso, em temperaturas elevadas ocorrem perdas de Fe por difusão. Na literatura,<sup>36</sup> a temperatura de atomização encontrada para o Ni é de 2300 °C utilizando tubo de grafite aquecido transversalmente, já para o Fe é de 2100 °C, o que pode indicar perdas da sensibilidade do Fe, quando é usada uma temperatura maior. Entretanto, a obtenção de resultados concordantes com os valores certificados demonstra que as perdas são comparáveis em soluções de calibração e nas amostras, nas condições selecionadas.



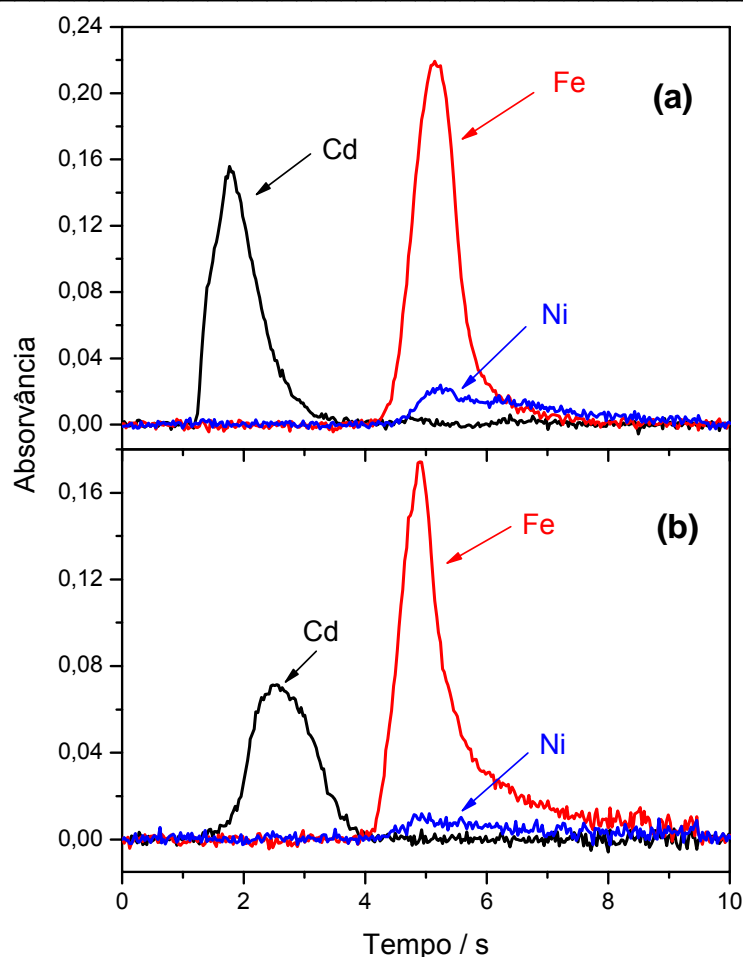
**Figura 7.** Curvas de atomização em HR-CS AAS para Cd (—●—), Fe (—■—) e Ni (—▲—) em solução aquosa (a) e amostras de lodo de esgoto BCR 144R (b) e BCR 146R (c) em suspensão com  $\text{HNO}_3$   $0,7 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{HF}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Temperaturas de atomização:  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  para o Cd e  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$  para o Fe e Ni.

A temperatura de atomização para o Cd foi selecionada com base na intensidade do sinal obtido e no perfil do sinal transiente, que é mostrado na Figura 8. Em  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  tem-se um pico alargado, o que requer um intervalo de integração mais amplo. Com atomização em  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  obteve-se o melhor compromisso entre a forma de sinal e a intensidade, de maneira que esta temperatura foi selecionada para o procedimento proposto. Em temperaturas superiores a  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , o sinal torna-se mais agudo, resultando em decréscimo na intensidade integrada, com diminuição de sensibilidade. Este comportamento é típico para elementos relativamente voláteis, que migram para fora do tubo de grafite por difusão, mais rapidamente quanto maior for o gradiente de temperatura.



**Figura 8.** Sobreposição de sinais transientes no pixel central (228,802 nm) em diferentes temperaturas de atomização para Cd em solução aquosa.

A Figura 9 mostra os sinais dos analitos de interesse para a solução aquosa e para a amostra BCR144R. Percebe-se que os sinais dos analitos na amostra seguem o mesmo perfil temporal de absorção que o sinal para a solução aquosa, indicando assim a possibilidade de calibração com padrões aquosos. Além da semelhança temporal do sinal analítico, que está relacionada à cinética de liberação para a fase gasosa, a boa concordância estatística com os valores certificados, como será discutida adiante, demonstra a similar eficiência de atomização para os elementos estudados nas suspensões e nas soluções aquosas, assegurando a utilização de padrões em meio aquoso para calibração. No entanto, para Cd, observa-se um pequeno atraso no aparecimento do sinal na amostra em relação à solução aquosa padrão, fato este, explicado pela maior retenção do cádmio na matriz.



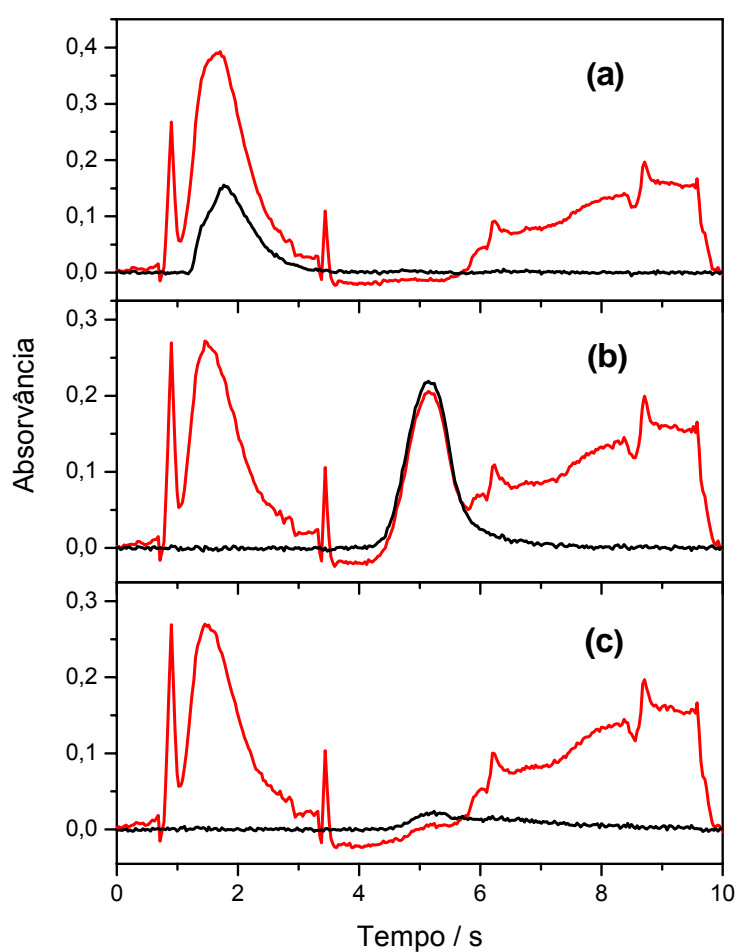
**Figura 9.** Sobreposição de sinais transientes para os analitos Cd, Fe e Ni em solução aquosa (a) e amostra BCR144R, (b) na temperatura de atomização de 1300 °C para Cd e 2300 °C para Fe e Ni.

### 4.3. Correção para eventos contínuos

A grande eficiência do HR-CS AAS, que corrige automaticamente os eventos contínuos, ou seja, eventos que afetam de maneira similar todos os pixels do detector estão demonstrados na Figura 10. O programa computacional é capaz de corrigir flutuações de intensidade da lâmpada, proporcionando uma melhora na razão sinal/ruído e também de corrigir o fundo causado pelo espalhamento de radiação por componentes da matriz. Como mencionado anteriormente, essa última vantagem da técnica de HR-CS AAS possibilita eliminar a etapa de pirólise. Neste caso, mesmo sem a eliminação da matriz antecedendo a etapa de atomização, o sinal transiente pode ser

claramente visualizado, como é mostrado pelas linhas pretas para os sinais de cada elemento na Figura 10.

Logo, pode-se observar que o sinal não corrigido (linha vermelha) atinge valores elevados de absorvância para cada elemento determinado. A quantidade de radiação que atinge o detector é consideravelmente pequena, tendo em vista a absorção pelo alto fundo, já que sem a etapa de pirólise, a matriz é volatilizada conjuntamente com os analitos. Após a correção que é feita pelo programa computacional para eventos contínuos, têm-se os sinais inequívocos e bem definidos (linha preta).



**Figura 10.** Sinais transientes para amostra BCR144R com (linha preta) e sem (linha vermelha) correção para eventos contínuos, (a) para Cd com temperatura de atomização de 1300 °C, (b) Fe com temperatura de atomização de 2300 °C, (c) Ni com temperatura de atomização de 2300 °C.

Portanto, a determinação simultânea foi realizada utilizando um programa curto de apenas 30 s (Tabela 1), sem o uso de modificador químico, sem etapa de pirólise e com atomização em dois estágios, em função de os analitos terem características térmicas diferentes.

#### 4.4. Resultados Analíticos

Os resultados obtidos para a determinação de Cd, Fe e Ni nas amostras de lodo de esgoto doméstico e industrial estão mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Resultados obtidos para determinação de Cd, Fe e Ni em amostras de lodo de esgoto doméstico e industrial por HR-CS AAS em forno de grafite com calibração com padrões aquosos ( $n = 3$ ).

		BCR 144R*	BCR 146R*
Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor certificado	$1,82 \pm 0,10$	$18,8 \pm 0,5$
	Valor encontrado	$2,05 \pm 0,27$	$19,8 \pm 1,2$
	% RSD	5,4	2,5
Fe ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Valor certificado	7,24 (7,21 – 7,26) **	16,0 (14,38 – 17,7) **
	Valor encontrado	$6,9 \pm 1,4$	$14,8 \pm 0,5$
	% RSD	13	1,4
Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor certificado	$47,7 \pm 1,1$	$69,7 \pm 4,0$
	Valor encontrado	$49,3 \pm 9,2$	$83,6 \pm 25,1$
	% RSD	12	12

\* Resultados expressos com média  $\pm$  intervalo de confiança com nível de 95% de confiança.

\*\* valor informado

Os valores obtidos estão em boa concordância com os valores certificados ou informados de acordo com o teste  $t$  de *Student* para um nível de confiança de 95%, com exceção do Ni na amostra BCR146R. É provável a ocorrência de sobreposição do fundo estruturado com o sinal, sendo que este fato será investigado mais criteriosamente no futuro. O intervalo de confiança foi calculado para a média de replicatas ( $n=3$ ), sendo o valor de  $t$  tabelado de 4,30 de acordo com o número de graus de liberdade igual a 2 com 95% de

confiança. A precisão foi expressa a partir do desvio padrão relativo (RSD) conforme apresentado na Tabela 2. Os valores obtidos de RSD para os três elementos encontram-se na faixa de 1,4 – 13%. Este valor é bastante aceitável para amostragem por suspensão, sendo que os valores mais altos podem resultar da micro-heterogeneidade das suspensões.

#### 4.5. Parâmetros de Mérito

O limite de detecção (LOD) foi calculado como sendo três vezes o desvio padrão obtido de 10 leituras consecutivas do branco dividido pela inclinação da curva de calibração (coeficiente angular), convertido para a massa de amostra utilizada para preparo da suspensão. Os valores obtidos de LOD estão em níveis de  $\text{ng g}^{-1}$  para Cd e Ni, o que indica uma boa sensibilidade do método. O LOD encontrado para Fe está na ordem de  $\mu\text{g g}^{-1}$ , pois a linha utilizada é muito menos sensível que a sua linha principal, influenciando diretamente no valor do LOD. Entretanto, as concentrações obtidas estão concordantes com os valores certificados e foram obtidos bons coeficientes de correlação, maiores que 0,99.

A massa característica é a massa do elemento que produz 1% de absorção ou 99% de transmitância, o que corresponde a 0,0044 unidades de absorvância. Ela é determinada pela razão entre 0,0044 e a inclinação da curva de calibração e serve para testar as condições de operação do instrumento, comparando-se a massa característica obtida com a fornecida pelo fabricante ou pela literatura.<sup>10</sup> Este parâmetro tem sua importância, uma vez que avalia as condições do instrumento e as sensibilidades obtidas.

Os parâmetros de mérito obtidos para o procedimento proposto estão contidos na Tabela 3.

Para Cd, a massa característica determinada foi de 0,9 pg, sendo este valor comparável ao valor encontrado na literatura que é de 0,8 pg.<sup>37</sup> Para Fe e Ni foram utilizadas linhas secundárias, que devido à alta intensidade de emissão da lâmpada de Xe, apresentam intensidades comparáveis com a linha principal. A linha 228,725 nm foi utilizada para o Fe, sendo cerca de 110 vezes menos sensível que a linha principal que apresenta uma massa característica



de 8 pg.<sup>37</sup> A massa característica encontrada para a linha menos sensível foi de 1,6 ng. Para o Ni, foi utilizada a linha secundária de 228,998 nm que é 4,5 vezes menos sensível que a linha principal. Na literatura<sup>37</sup> a linha principal do Ni apresenta uma massa característica de 10 pg, já sua linha secundária (228,998 nm), apresentou uma massa característica de 52 pg. Não existem valores informados na literatura para essas linhas estudadas.

**Tabela 3.** Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Cd, Fe e Ni em amostras de lodo de esgoto doméstico e industrial por HR-CS AAS com amostragem em suspensão e calibração com padrões aquosos.

	Cd	Fe	Ni
Inclinação (s ng <sup>-1</sup> )	0,0046 <sup>a</sup>	0,0028	0,085
R	0,9951	0,9952	0,9962
m <sub>o</sub> (pg)	0,9	1,6 <sup>b</sup>	52
LOD (µg g <sup>-1</sup> )	0,03	90	3,2

<sup>a</sup> Slope em s pg<sup>-1</sup> ; <sup>b</sup> Massa em ng

## 5. CONCLUSÃO

A determinação simultânea de Cd, Fe e Ni em amostras de lodo de esgoto por HR-CS AAS em forno de grafite com amostragem por suspensão mostrou ser simples, rápida, sensível, exata e precisa. Devido ao incomparável sistema de correção para eventos contínuos em HR-CS AAS, pôde-se eliminar a etapa de pirólise. A calibração com padrões aquosos mostrou-se efetiva para a análise de lodo de esgoto, e sob condições otimizadas a análise procedeu com um programa de temperatura curto de apenas 30 s sem interferências para Cd e Fe. Para o Ni problemas referentes ao fundo foram encontrados, porém serão investigados futuramente.

## 6. PERSPECTIVAS

Como perspectivas futuras, o método proposto será investigado com duas etapas de atomização e utilizando modificador químico. Um estudo mais avançado a respeito do fundo causado por excitação eletrônica de moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina será conduzido. Também se pretende aplicar a metodologia desenvolvida na análise de amostras reais.

## 7. REFERÊNCIAS

1. C. W. A. Nascimento, D. A. S. Barros, E.E.C. Melo, A.B. Oliveira, Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto, **R. Bras. Ci. Solo**; v.28, p. 385-392, 2004.
2. **SANEPAR**. Companhia de Saneamento do Paraná: Manual Técnico para Utilização Agrícola do lodo de esgoto no Paraná, 1997. 96 p.
3. F. C. Oliveira, M. E. Mattiazzo, Metais pesados em latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar, **Scientia Agrícola**; v.58, n.3, p.581-593, 2001.
4. G. Morrison, O. S. Fatoki, S. Linder, C. Lundehn, Determination of heavy metal concentrations and metal fingerprints of sewage sludge from eastern cape province, south Africa by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS), **Water, Air, and Soil Pollution**; v. 152: p.111–127, 2004.
5. H. B. Bradl, Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, **J. of Coll. and Interf. Sci.**; v. 277, p. 1–18, 2004.
6. **RESOLUÇÃO Nº 375**: "Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências" - Data da legislação: 29/08/2006 - Publicação DOU nº 167, de 30/08/2006, pág. 141-146.
7. R. S. Berton, A. M. M. Pires, S. A. L. de Andrade, C. A. de Abreu, E. J. Ambrosano, A. P. D. da Silveira, Toxicidade do níquel em plantas de feijão e efeitos sobre a microbiota do solo, **Pesq. agropec. bras., Brasília**; v.41, n.8, p.1305-1312, 2006.

8. E. Denkhaus, K. Salnikow, Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity, ***Oncology/Hematology***; v. 42, p. 35–56, 2002.
9. J. B. B. da Silva, D. L. G. Borges, M. A. M. S. da Veiga, A. J. Curtius, B. Welz, Determination of cadmium in biological samples solubilized with tetramethylammonium hydroxide by electrothermal atomic absorption, ***Talanta***; v. 60, p. 977–982, 2003.
10. T. de A. Maranhão, D. L. G. Borges, M. A. M. S. da Veiga, A. J. Curtius, Cloud point extraction for the determination of cadmium and lead in biological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, ***Spectrochim. Acta Part B***; v. 60, p. 667–672, 2005.
11. C. Baird, Química Ambiental, Bookman, 2<sup>a</sup> ed, p. 430, 432, 2002.
12. M. P. Benavides, S. M. Gallego, M. L. Tomaro, Cadmium toxicity in plants, ***Braz. J. Plant Physiol.***; v. 17, p. 21–34, 2005.
13. M. M. Silva, M. G. R. Vale, I. C. F. Damin, B. Welz, M. Mandaji, J. P. Fett, Method development for the determination of iron in milligram amounts of rice plants (*Oryza sativa* L.) from cultivation experiments using graphite furnace atomic absorption spectrometry, ***Anal. Bioanal. Chem.***; v. 377, p. 165–172, 2003.
14. Y. Katanda, C. Mushonga, F. Banganayi, J. Nyamangara, Effects of heavy metals contained in soil irrigated with a mixture of sewage sludge and effluent for thirty years on soil microbial biomass and plant growth, ***Phys. and Chem. of the Earth***; v. 32, p. 1185–1194, 2007.
15. M. K. Jamali, T. G. Kazi, M. B. Arain, H. I. Afridi, N. Jalbani, A. R. Memon, A. Shah, Heavy metals from soil and domestic sewage sludge and their transfer to Sorghum plants, ***Environ Chem. Lett.***; v. 5, p. 209–218, 2007.

- 
16. D.V. BRADY, et al. Direct determination of zinc in sea-bottom sediments by carbon tube atomic-absorption spectrometry, ***Anal. Chim. Acta***; Amsterdã, 1974.
17. M. J. C. Prieto, M. F. Sotelo, A. Carlosena, J.M. Andrade, P. L. Mahía, S. Muniategui, D. Prada, Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000, ***Talanta***, v. 56, p. 1–51, 2002.
18. C. E. de C. Magalhães, M. A. Z. Arruda, Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras, ***Quím. Nova***; 21(4) (1998).
19. F. de L. Alves, W. de F. Jardim, S. Cadore, M. A. Z. Arruda, Emprego da amostragem de suspensão na determinação de Cu e Zn em Lapa Antártica e Ni em sedimento de rio por espectrometria de absorção atômica com chama, ***Quím. Nova***; v. 24, No. 6, p. 756-760, 2001.
20. B. Welz, D. L. G. Borges, F. G. Lepri, M. G. R. Vale, U. Heitmann, High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry — An analytical and diagnostic tool for trace analysis, ***Spectrochim. Acta Part B***, v. 62, p. 873–883, 2007.
21. D. L. G. Borges, L. F. Dias, M. A. M. S. da Veiga, A. J. Curtius, Determination of Cadmium in Sediments and in Sewage Sludge by Slurry Sampling Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Iridium as Permanent Modifier, ***J. Braz. Chem. Soc.***, V. 14, No. 2, p. 291-296, 2003.
22. KURFUST, U. Solid sample analysis. 1º ed. Heidelberg: Springer, 1998.
23. R. G. O. Araujo, F. de S. Dias, S. M. Macedo, W. N. L. dos Santos, S. L. C. Ferreira, Method development for the determination of manganese in

- wheat flour by slurry sampling flame atomic absorption spectrometry, **Food Chem.**; v.101, p.397–400, 2007.
- 24.L. García, P. Viñas, J. A. Cortéz, M. H. Córdoba, Rapid determination of lead and cadmium in sewage sludge samples using electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction, **Fresen. J. Anal. Chem.**; v. 367, p. 727–732, 2000.
- 25.W. Fuyi, J. Zucheng, Direct determination of cadmium in solid biological materials by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry with polytetrafluoroethylene as a chemical modifier, **Anal. Chim. Acta**, v. 391, p. 89-94, 1999.
- 26.D.L.G. Borges, A.J. Curtius, B. Welz, U. Heitmann, Fundamentos da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua, **Analytica**, v. 18, p. 58-67, 2005.
- 27.Z. Ajtony, L. Bencs, R. Haraszi, J. Szigeti, N. Szoboszlai, Study on the simultaneous determination of some essential and toxic trace elements in honey by multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Talanta**; v. 71, p. 683–690, 2007.
- 28.M. Hoenig, A. Cilissen, Performances and practical applications of simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry the case of the SIMAA 6000, **Spectrochim. Acta Part B**; v. 52, p. 1443-1449, 1997.
- 29.U. Heitmann, M. Schütz, H. Becker-Ross, S. Florek, Measurements on The Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source Graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array, **Spectrochim. Acta Part B**, v. 51, p. 1095-1105, 1996.

30. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M.G.R. Vale, High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry – What can we expect?, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 15, p. 137-141, 2003.
31. B. Welz, High-Resolution continuum Source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry, **Anal. Bioanal Chem.**, v. 381, p. 69–71, 2005.
32. D.L.G. Borges, Determinação de elementos traço em carvão por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica, Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciência Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 71p, 2005.
33. M. G. R Vale, I. C. F. Damin, A. Klassen, M. M. Silva, B. Welz, A. F Silva, F. G Lepri, D. L. G. Borges, U. Heitmann. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorptio spectrometry. **Microchem. J.**, v.77, p.131-140, 2004.
34. A. S Ribeiro, M. A Vieira, A. F Silva, D. L. G Borges, A. J Curtius, B. Welz, U. Heitmann. Determination of cobalt in biological samples by line-source and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using solid sampling or alkaline treatment. **Spectrochim. Acta Part B**, v.60, p.693-698, 2005.
35. A. F Silva, D. L. G Borges, B. Welz, M. G. R. Vale, M. M Silva, A. Klassen, U. Heitmann. Method development for the determination of thallium in coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry with continuum source, high-resolution monochromator and CCD array detector. **Spectrochim. Acta Part B**, v.59, p.841-850, 2004.

- 
- 36.B. Welz, M. Sperling, Atomic Absorption Spectrometry. 3<sup>a</sup>ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- 37.B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, High Resolution Continuum Source AAS – The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.